

KCl の各種結晶形生成のダイヤグラム

中 峠 哲 朗*

Diagram for the Generation of Various Crystal Types from KCl Aqueous Solution

Tetsuro NAKATAO

(Received Sep. 21, 1971)

Various types of the KCl crystal are grown from the aqueous solution of KCl. The writer previously proposed a diagram in which two parameters can be usable how the physical circumstance governs the crystal types: cubic, whisker, dendrite and amorphous ones. In this paper, the diagram is improved by using of three parameters: actual velocity for symmetric growth u_x , critical velocity for the ideal symmetric growth v_x and the non-symmetric ratio of the growing velocity between x and y directions, γ . The diagram is shown fundamentally for the steady crystal growth and practically it is modified for the average extraction velocity \bar{u} instead of u_x or for the non-steady growing.

1 序 論

結晶生長の様子が環境条件によって著しく異なり、たとえばKClについては立方結晶, whisker, dendrite, 無定形など各種の形状がみられる。

筆者は各種結晶形が生成される条件の差異を明らかにする目的で、いくつかの実験、観察を行ってきたが、特に、KClの層状飽和水溶液からの立方結晶, whisker, 無定形結晶など各種の結晶形が生成されるときの生成条件を説明するために2つのパラメーターを用いて図示する可能性を報告した¹⁾。今回はその方法を改良し、物理的に一層明確な3つのパラメーターを用いて説明し得ることを報告する。もちろん複雑な問題を扱うので、かなり定性的な議論となっている。

2 KCl 飽和水溶液からの折出結晶の形状

前報で筆者は、KCl 飽和水溶液から折出される結晶の形状についての実験結果を述べたが、その概要は次のようである。

2・1 層状水溶液からの立方結晶の折出²⁾

ベークライト製ベトリ皿に厚さ0.14~2.4mmの層状飽和水溶液をいれ、10°C程度の室内に放置して水を自然に蒸発させると、底板上に分布して小さい立方結晶粒が得られる。これを実験Aと呼ぶ。結晶粒間隔 λ および粒の辺長 L_f は単位面積当たり初期 KCl 量 M_0 により次式にしたがって変化する。

$$\lambda = k_\lambda M_0^{1/2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$L_f = k_L M_0^{2/3} \quad \dots\dots\dots(2)$$

実測の結果、 $k_\lambda = 2.5$ $k_L = 1.18$ が得られた。しかし液量が多くなると結晶粒とならず、不定形の膜状結晶となる。

また、上と同じ実験を木綿布を底面に敷いて行なうと、不定形結晶のみが得られ、これを実験Bと呼ぶ。各結晶粒と同体積の立方結晶を仮定すれば、そのときもほぼ(1), (2)が成立し、 $k_\lambda = 2.6$, $k_L = 0.55$ が得られた。なお、液量の増加とともに形が複雑となり、さらに膜状となる。

なお、実験Aを室温30°C付近で行なうと立方結晶

* 応用物理学科

は得られず、不定形結晶粒となるなど温度あるいは水の蒸発速度の影響が大きい。

2・2 層状水溶液からの whisker の折出¹⁾

前に 2・1 に述べた実験 B では無定形結晶上に少数の whisker を生ずる。この whisker は (i) 長さは数 mm でかなり一定しているが、太さは 0.01~1 mm の広い範囲にあることが観測された。(ii) 容器にゆるいふたをして水の蒸発速度を小さくすると細く長くなり、(iii) 温度を高くすると太く短くなり、ついには現われなくなる。また (iv) 木綿上よりもコークス塊上に多数得られる。(v) またゆっくりと水を蒸発させるときは室温 30°C 付近でも極めて細く長い whisker を生じ得る。(vi) これらの whisker は 1 個の連続した単結晶であるようにみえる場合が多いが、数個の細長い単結晶が長さ方向に接続しているようにみえる場合もかなり多い。

2・3 過飽和水溶液中の針状結晶折出¹⁾

いま 60°C で飽和させた水溶液を 40°C のガラス容器に移して、そのときの結晶折出状況を観察すると、水中に光学的な太さの針状結晶、板状結晶が浮遊し、それが徐々に生長して大きくなり、ついには沈下する。沈下した結晶は太さ方向にはさらに生長をつづけるが、長さ方向には生長がみられなかった。しかし太さ方向の生長速度と同じ速度で生長していると考えてもよいと思われる。太さ方向の生長速度ははじめは大きい、時間とともに小さくなり、ほぼ時間の平方根に比例して変化する。これはまた生長速度が結晶の太さに逆比例すると考えて説明することができる。

なお、光学的な太さの結晶についても非常に長い針状結晶が認められ、かつそれが長さ方向に特に大きな生長を示さない点から、針状結晶は光学的な太さになる以前に十分な長さ達し、その後は長さ方向での特異な生長がおこらなくなると考えられる。

同様な実験を 80°C で飽和させて 40°C に冷却させると、最初は美しい結晶を生ずるが、時間とともに dendrite 状ないし無定形に生長する。

2・4 各種結晶形生成の条件¹⁾

これまで述べてきた各種結晶が生長する条件をまとめると次のようになる。すなわち概念的な意味で結晶の析出速度 \bar{u} を考えるとき、 \bar{u} が小さいときは whisker、針状結晶、立方結晶が現われ、 \bar{u} が大きいときは無定形結晶が現われる。他方結晶生長速度の異方性を示すパラメーター、たとえば針状結晶では軸方向と太さ方向との生長速度の比 r を考えると、 r が大きいとき

whisker、小さいとき立方結晶が現われる。特に針状結晶でははじめ著しい異方性をもつが、後には等方性になると理解される。

したがって \bar{u} と r との平面を考えると、以上の各種結晶形およびこれまで省略してきた dendrite 結晶および小板状結晶は Fig. 1 のように特定の領域をもつこととなり、各種結晶形の生成を系統的に考察し得ることがわかった。ただし針状結晶は図中に領域として現われず平面内の線として描かれる。

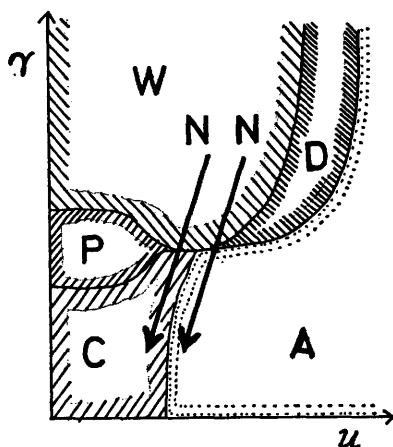


Fig. 1 Schematic illustration for the crystal growth of various shapes in u - r plane

3 各種形状の生成条件の物理的な表現

前報¹⁾ では水溶液からの各種結晶形の生成をまとめ、2・4 のような考察を行ってきたが、今回はこの方法を改良して物理的な観点から説明することを考える。

3・1 定常的結晶生長

まず結晶成長が一様に進行する場合を考える。このとき各種結晶形を定める条件は結晶各面における生長速度である。なお、ここでは KCl 結晶を扱うので、基本的には x , y , z 各方向について対称であるという立場から出発する。

そのとき結晶面が単結晶として成長するための最大の生長速度、すなわち臨界生長速度が x , y , z の各方向についてそれぞれ v_x , v_y , v_z であるとすれば、立方結晶が生長するとき、各方向について対称であるから、 $v_x = v_y = v_z$ であり、whisker が生長するときは 2 方向についてほぼ対称で、一方向だけに非常に生長速度が大きいと考えて、 $v_x = v_y \ll v_z$ としてよい。これに対して溶液から実際に結晶が析出する速度が u_x ,

u_y, u_z であるときの結晶生長を考えよう。

まず x, y, z 各軸とも、実さいの結晶生長速度 v より小さいときはその方向に理想的な結晶が得られ、 u が大きいときは amorphous な結晶となることは明らかである。したがってこの関係は一つの軸方向、たとえば x 軸方向だけで代表的に表わすこととする。

つぎに KCl のように等方物質でも whisker のような形式の結晶が生長するので、元来等方的であるべき結晶生長が異方性をもつための内的または外的要因を考える必要がある。内的要因としては金属 whisker で知られる不純物要因などが、また外的要因としては KCl 原子の供給方法の差違などが考えられる。さらにこれらの要因は等方的な元来の生長速度に比して生長を促進する場合と抑制する場合とがあるから、いずれにしてもたとえば x 軸方向での結晶生長速度 u_x が等方的な結晶生長の速度であり、 z 軸方向の速度 u_z が何らかの要因によって異方生長をするときの速度である場合を考えて代表させることができる。しかし一般に結晶生長の臨界速度は温度、その他でかなり変化するので、 u_x と u_z との相対的な差異だけに着目して、前報で用いたパラメーター r を用いることにしよう。

$$r = u_z / u_x \quad \dots\dots\dots (3)$$

もちろん $r \gg 1$ であれば whisker、または針状結晶が得られ、 $r \ll 1$ であれば板状、または膜状結晶が得られるが、各形状の境界は明白ではなく、多分に便宜的なものである。したがって結晶形を whisker—針状結晶—立方結晶—板状結晶—膜状結晶の順にならべたとき、各形状の境界に対応する 4 つの r の値をそれぞれ r_{++}, r_+, r_-, r_{--} と書くことにしよう。たとえば $r_{++} = 100, r_+ = 10, r_- = 0.1, r_{--} = 0.01$ と考えてよい。

これらの結果をまとめて Fig. 1 の表示法を改良し立体的に表現すると、Fig. 2 (a) が得られる。ただし図を見易くするために尺度の方は重視しないことにした。

3.2 その他の結晶生長

前項では結晶生長のパラメーターとして v_x, v_z, r を用い、定常的な生長が進行している場合を考えたが、場合によってはそれと多少異なった表示をする必要があることを述べる。

(i) 非定常結晶生長……まず非定常生長の例を述べる。2.4 で針状結晶は相似形を保ちながら生長するのではなくて、等方的な生長をしている。すなわち r の値が時間的に変化し、大きい値から小さい値に変化したとき、換言すれば生長条件が whisker 領域から立方結晶領域へ移行したとき、形状のみが中間的なも

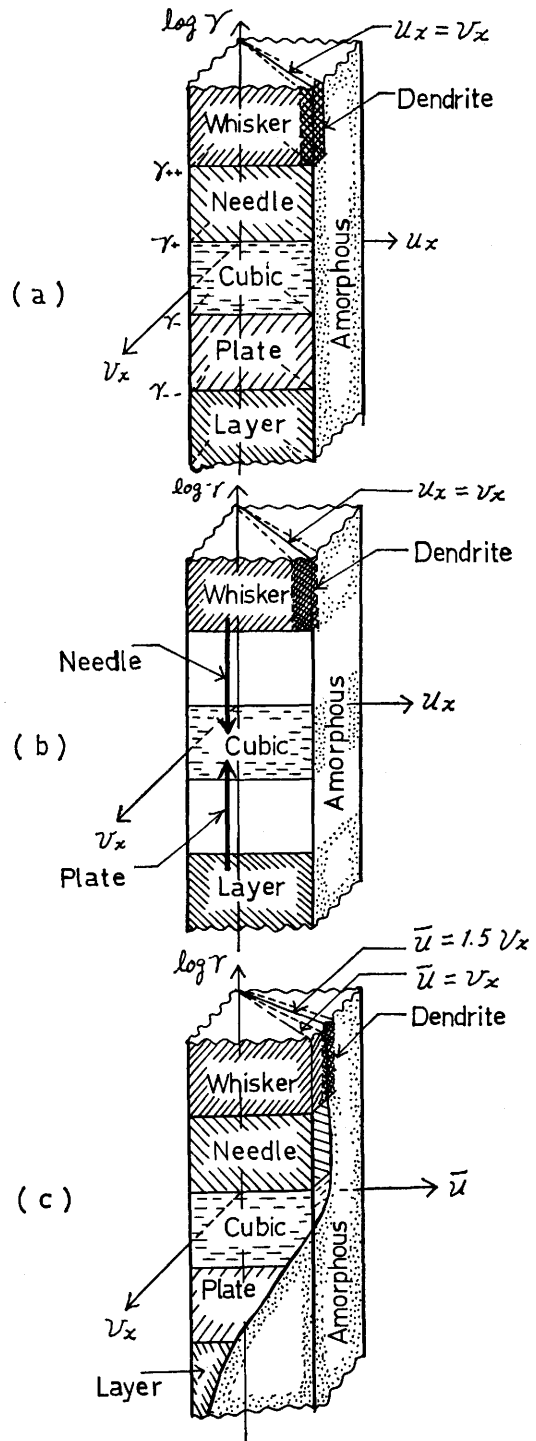


Fig. 2 Schematic illustration for the crystal growth of various shapes in u_x, v_x and r coordinates

のとなっている状態を示すものである。Fig. 2 (b) のような表示を用いる方がよい。同様な考察からすれば板状結晶も膜状結晶から立方結晶へ移行したときの形状的なものであると思われ、(b)では併せて修正した。

もちろん Fig. 2 (a) の場合がおこらないというのではなく、非対称生長の要因の種類によっては(a), (b)その他いくつかの変形された様式を考える必要があることを示したものである。

(ii) 平均生長速度の導入…… Fig. 2 では結晶生長を結晶の側から取扱ってきたので、使用するパラメーターも微視的なものを用いてきた。しかしわれわれが結晶生長を制御する要素の第一は平均的な晶質折出速度 \bar{u} であって、個々の結晶面に対する実生長速度 u_x, u_y, u_z ではない。したがってたとえば Fig. 2 (a) において座標軸の一つ u_x を \bar{u} に書きかえることが実用上要求され、それをここで検討しよう。たとえば whisker が一定の形状を保ちながら成長するときの形状を求める。whisker が正四角柱であり、ある時刻 t において長さ a 、断面の辺が b であり、それぞれの方向の生長速度が u_z および u_x であるとする。微小時間 Δt の経過後においても whisker の形が不変であることから、次式が成立する。

$$\frac{a}{b} = \frac{a + u_z \Delta t}{b + u_x \Delta t}$$

これを解くと

$$\frac{a}{b} = \frac{u_z}{u_x} \quad \dots\dots\dots(4)$$

whisker 全表面における平均成長速度 \bar{u} は次式より求められる。

$$2b^2 u_z + 4abu_x = (2b^2 + 4ab)\bar{u}$$

(4)を代入して解けば

$$\bar{u} = 3u_x u_z / (u_x + 2u_z) = \left(\frac{3r}{1+2r} \right) u_x \quad \dots\dots\dots(5)$$

いま r の極端な値に対しては、次の近似式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \bar{u} &= 1.5u_x & \text{for } r \gg 1 \\ \bar{u} &= 3ru_x (= 3u_z) & \text{for } r \ll 1 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots(6)$$

これによって u_x のかわりに \bar{u} を用いると、Fig. 1 (a) の表示法のかわりに同図(c)の表示法が得られ、実用上はこれを用いる方が好都合である。

3.3 一般の結晶生長

以上によって各種結晶形の発生条件をかなりまとめることができるとともに、今後の議論において考察すべき問題を把握しやすくすることができた。ただし、この種の研究は各種結晶の形をはっきりと定義することが困難であり、特に各結晶形の境界を実験的に求め

ることは非常にむづかしいので、この種類の研究をするためには、むしろそのような付帯的な研究をまず実行する必要がある。

次に、これまでは水溶液からの結晶生長を論じてきたが、その内容はそのまま他の場合、たとえば融液からの結晶生長にも準用することができる。この観点からすれば筆者が行なった次の考察とも十分関連づけられよう。すなわち KCl 融液を冷却固化して単結晶をつくる時、冷却速度が大きいと、結晶は自然へき開をおこして小方に分割される。このとき分割された結晶方の大きさは冷却速度の自乗に逆比例することが知られた³⁾ので、それを一般化して理論的に検討した結果、冷却速度が単結晶をつくる目的に対して大きいか、小さいかの目安となる基準冷却速度を材料の物理的状态から定義することができた⁴⁾。この結果は 3・1 に導入した単結晶生長の臨界速度に対応するものであり、それを今後定量的に論じ得る可能性を示すものとして重要である。

4 結 論

KCl 水溶液から結晶をつくる時、いろいろの結晶形が得られる。このとき結晶の生長条件と結晶形との関連を議論して次の結果を得た。

(i) 結晶生長に関する条件として KCl の折出速度 u_x, u_y, u_z 、単結晶をつくるための臨界生長速度 v_x, v_y, v_z を用いる。いま等方的な KCl 結晶においても何らかの要因によって z 軸方向のみの生長速度が異なっている場合を考え、 $r = v_z/v_x$ とおく。いま v_x, u_x, r による結晶形の分布を三次元空間内に記述して Fig. 2 (a)を得た。

(ii) もっと一般的な場合を考えると、たとえば非定常結晶生長の例として Fig. 2 (b)を、また x 軸方向の生長速度 u_x のかわりに平均結晶折出速度 \bar{u} を用いた Fig. 2 (c) の表示を用いるなど多少変形する必要のあることを述べた。

この問題をもっと正確に議論することは特に実験的な立場でかなり困難であるけれども、重要であるから、今後も検討を続けてモデルを改良する必要がある。

参 考 文 献

1. 中峠哲朗：福井大工報，18 (1970) 241
2. 中峠哲朗：同上，19 (1971) 107
3. 中峠哲朗，坂手克士：同上，17 (1969) 225；18 (1970) 229
4. 中峠哲朗：材料，21, No.220 (1972) 37

(昭和46年9月21日 受理)